

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **05-269914**(43)Date of publication of application : **19.10.1993**

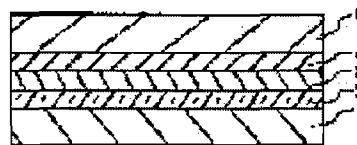
(51)Int.Cl.

B32B 9/00**B32B 7/02****B32B 7/12****B32B 27/36****B32B 27/40**(21)Application number : **04-070849**(71)Applicant : **TOPPAN PRINTING CO LTD**(22)Date of filing : **27.03.1992**(72)Inventor : **SEKIGUCHI MAMORU****SASAKI NOBORU****KANO MITSURU**(54) **LAMINATE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To solve such a problem that oxygen barrier properties are deteriorated by forming a laminate using a film having a metal oxide membrane formed thereto.

CONSTITUTION: A metal oxide membrane 2 with a thickness of 450-1500 \AA ; composed of magnesium oxide, a transparent primer layer 3 composed of a resin with a glass transition point of 40°C or higher, a two-pack type urethane adhesive layer 4 and a polyolefin resin layer 5 are successively laminated on a transparent plastic film 1.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-269914

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	9/00	A 7365-4F		
	7/02	7188-4F		
	7/12	7188-4F		
	27/36	7016-4F		
	27/40	7016-4F		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-70849

(22)出願日 平成4年(1992)3月27日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 関口 守

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 佐々木 昇

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 加納 満

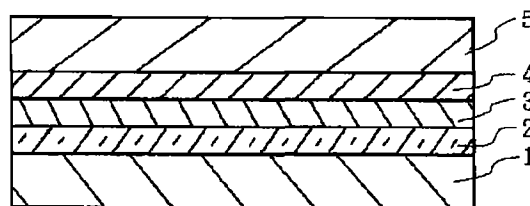
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 積層体

(57)【要約】

【目的】金属酸化物薄膜を形成したフィルムをラミネート方法により積層体にすると、酸素遮断性が劣化したという問題を解決する。

【構成】透明プラスチックフィルム1上に450Å～1500Åの酸化マグネシウム等からなる金属酸化物薄膜2、ガラス転移点40℃以上の樹脂からなる透明プライマー層3、二液硬化型ウレタン系接着剤層4、ポリオレフィン樹脂層5を順次積層する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明プラスチックフィルム上に450Å～1500Åの金属酸化物薄膜、ガラス転移点40℃以上の樹脂からなる透明プライマー層、二液硬化型ウレタン系接着剤層、ポリオレフィン樹脂層を順次積層したことを特徴とする積層体。

【請求項2】透明プライマー層と二液硬化型ウレタン系接着剤層の間に更に印刷層を設けたことを特徴とする請求項1記載の積層体。

【請求項3】金属酸化物薄膜が、酸化マグネシウム薄膜 10 であることを特徴とする請求項1、2記載の積層体。

【請求項4】透明プライマー層が0.5～3μmの厚みであることを特徴とする請求項1乃至3記載の積層体。

【請求項5】透明プライマー層がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化マグネシウム等の金属酸化物薄膜を有する積層体に係わり、特に透明性を有した酸素及び水蒸気に対する優れたバリアー性積層体 20 に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子フィルム上に酸化珪素、酸化アルミニウム等の金属酸化物薄膜を真空蒸着法、スパッタリング等の方法で形成することで酸素、水蒸気などのガス遮断性が付与できることは公知である（U. S. Pat. 3, 442, 686、特公昭63-28017号公報他）。これにより得られた蒸着フィルムは金属酸化物の特徴を生かして、金属蒸着では得られない、透明性を有する酸素遮断性の包装材料に一部実用化されつつある。 30

【0003】しかしながら、酸化珪素系をはじめとする各種蒸着フィルム自体の酸素遮断性は、ある程度安定したものが得られるようになったものの、実用化する際、接着剤を塗工後他の基材と貼り合わせる、ドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、熔融状態の熱可塑性高分子樹脂をTダイ等から押出し、成膜するエクストルーションラミネート等の公知の方法で積層体を得る事が必要である。

【0004】このような積層体の形で安定したガス（酸素、水蒸気）遮断性を得るためには、貼り合わせ時に蒸着フィルムの受ける張力、基材と金属酸化物の熱膨張の違いにより生じる否等による薄膜の劣化を防ぐことが必要である。

【0005】上記ガス遮断性積層体の積層後の劣化程度は、金属酸化物の種類、積層体構材料の種類、ラミネート方法等により異なる。以上のように積層体の形で安定したガス遮断性を有する構成、加工方法に問題を残していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、金属酸化物蒸着フィルムを公知のラミネート方法により積層体にすることで、酸素遮断性が劣化するという問題があった。

【0007】そこで本発明は、ガス遮断性の劣化のない金属酸化物フィルム特に、酸化マグネシウム系蒸着フィルムを用いた積層体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、透明プラスチックフィルム上に450Å～1500Åの金属酸化物薄膜、ガラス転移点40℃以上の樹脂からなる透明プライマー層、二液硬化型ウレタン系接着剤層、ポリオレフィン樹脂層を順次積層したことを特徴とする積層体を提供する。

【0009】更に、積層体が透明プライマー層と二液硬化型ウレタン系接着剤層間に更に印刷層を設けたこと、金属酸化物薄膜が、酸化マグネシウム薄膜であること、透明プライマー層が0.5～3μmの厚みであること、透明プライマー層がポリエステル樹脂であることも含まれる。

【0010】本発明を図面を用いて詳細に説明する。図1及び図2は本発明に係る積層体の断面図である。

【0011】本発明に用いる透明プラスチックフィルム1は、金属酸化物薄膜の支持体として用いられるものであれば特に制限はないが、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド；ポリカーボネート；ポリスチレン；ポリ塩化ビニル；ポリイミド；ポリエーテルイミド；ポリフェニレンスルフィド；ポリフッ化ビニル等の合成高分子フィルム等が用いられ、特に二軸方向に任意に延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく用いられる。

【0012】上記プラスチックフィルムには公知の種々の添加剤、安定剤、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤などを含むことができる。

【0013】上記プラスチックフィルムの厚さは、実用的には3～200μmの範囲で、用途に応じて6～100μmが好ましい。

【0014】本発明に係る金属酸化物薄膜とは、マグネシウム；アルミニウム；チタン；亜鉛；コバルト；ニッケル；スズ；ジルコニウム；珪素等の酸化物であって、透明性を有し、ガス（酸素、水蒸気）遮断性を有するものであれば特に限定されるものではないが、水蒸気に対して特に優れたバリアー性を示す酸化マグネシウム薄膜が好ましい。

【0015】酸化マグネシウム薄膜2とは、実質上酸化マグネシウムであって酸化珪素、酸化カルシウム、酸化鉄等の不純物を2～5重量%含むものであっても良い。

更に上記酸化マグネシウム薄膜は不活性でなく、空気中の水蒸気で容易に水酸化物化し、見かけ上水酸化マグネシウムとの混合状態となっている。この酸化物と水酸化物との比は、成膜条件、経時とともに若干変化するが、ESCA等の分析結果から約40 atomic %含まれていると考えられるが、詳細ははっきりしていない。

【0016】更にこの金属酸化物薄膜の膜厚は、透過型電子顕微鏡(TEM)と蛍光X線分析法(XRF)とのキャリブレーションにより得られ、本発明の膜厚測定方法は、後者の測定方法によるものである。

【0017】この金属酸化物薄膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等、公知のものが可能である。特に、真空蒸着法に於いては、酸化マグネシウム材料を電子線により加熱蒸着させるいわゆる電子線加熱方法が必要であり、この手段としては、公知の真空槽内に設けられた電子銃により発生した電子線を磁場により偏向させ、蒸発材料に照射させるいわゆる偏向型タイプ；真空槽外に備えられた電子銃により発生した電子線を、上記同様に照射させる大型電子銃タイプ、いずれのものでもよく、後者は3000~8000 Å/sの高速蒸発が可能で、生産性を大きくすることができる。

【0018】本発明に係る透明プライマー層3は、金属酸化物薄膜と二液硬化型ウレタン接着剤層との間に設け、貼り合わせ後の接着剤硬化に伴う薄膜へのストレス緩和を付与することが目的とする。特に、金属酸化物薄膜が450~1500 Åと比較的薄い時には必要不可欠であることが、鋭意検討した結果明確になった。

【0019】膜厚が450 Å以下の時は、貼合により、接着剤硬化溶剤アタック等による微小体積変化により膜にクラックが発生し、結果として積層体後の酸素遮断性が大幅に劣化してしまう。また膜厚が1500 Å以上の時は、折り曲げ等により金属酸化物薄膜にクラックが発生し、酸素遮断性が悪くなってしまう。

【0020】本発明に係る透明プライマー層は、上記の理由により特にその組成に限定しないが、ガラス転移点が40℃以上であることが必要である。

【0021】ガラス転移点が40℃未満であると、後述するように接着剤層が硬化していく間に該透明プライマー層が寸法変化をしてしまい、上記理由により金属酸化物薄膜のクラック発生を引き起こし、結果として積層体後のバリアー性が劣化してしまう。

【0022】一方、ガラス転移点があまり高くなると塗膜の柔軟性が低下し問題になる。好ましくは、40~80℃である。

【0023】ポリ塩化ビニル系、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体系、ポリビニルブチラル系、ポリメチルメタクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、ニトロセルロース系、セルロース誘導体系等から選ばれる熱可塑性高分子樹脂、メラミン系、尿素系等の耐

熱性の高い熱硬化性高分子樹脂が利用でき、必要に応じて硬化剤により架橋体にして用いてもよい。

【0024】更に、ガラス転移点が40℃以上のポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエチルアクリレート等で代表される紫外線硬化、及び電子線硬化樹脂等いずれでも用いられる。

【0025】厚みは特に限定しないが、0.5~3 μm程度で用いる樹脂の種類により任意に選定でき、その塗膜硬度、伸び、柔軟性等により一定でない。0.5 μm以下であると均一塗膜が形成されず、かつ、接着剤層の硬化に伴う体積変化により薄膜へのストレスが加わり、バリアーの劣化をひきおこす。3 μm以上であってもかまわないが、性能的には変わりない。

【0026】更に本発明の該透明プライマー層は、本発明に於ける接着剤層の塗膜に比べ、ガラス転移点が高く、高強(硬)度、低伸度であることが望ましい。透明プライマー層に接着剤層と同一組成のものが用いることも可能であるが、接着層に比べ、ガラス転移点が高く、低伸度で高硬度塗膜であることが必要である。

【0027】次に、本発明に係る二液硬化型ウレタン接着剤層4は、公知のポリウレタン系接着剤が主で、イソシアネート基を末端に有するポリエーテルポリウレタンポリイソシアネート、ポリエステルポリウレタンポリイソシアネート等と空気中の水分やフィルム表面に吸着している水との反応で硬化する一液硬化タイプ；末端に水酸基を有する主剤と、イソシアネート基を有する硬化剤とからウレタン結合を形成し、硬化する二液硬化タイプが用いられる。接着剤の柔軟性、硬度、伸び等は、積層体後の酸素遮断性劣化に大きく影響を与えるので、主剤の分子量、構造及び硬化剤の種類の最適選定が必要になる。

【0028】本発明に係る印刷層6は、該透明プライマー層上に形成されるもので、ウレタン系、ポリアミド系、アクリル系、ニトロセルロース系、ゴム系等の従来から用いられているインキバインダー樹脂に各種顔料、体質顔料、安定剤等を添加して成るインキ塗膜で、文字、絵柄が形成されている。

【0029】本発明に係るポリオレフィン樹脂層5とは、厚み15~120 μmのポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、及びそれらの金属架橋体物等である。

【0030】これらの樹脂層を積層する方法としては、上記樹脂からなるフィルム状のものを公知のドライラミネート法、ノンソリルベントラミネート法により積層する方法、更には、上記樹脂を加熱溶融し、カーテン状に押出し、ラミネートするいわゆる押出しラミネートする

方法、いずれも公知な方法で積層できる。

【0031】以上のように請求項1の積層体は、金属酸化物、透明プライマー層、二液硬化型ウレタン系接着剤層、ポリオレフィン層に順次積層することに特徴があり、更に請求項2のごとく印刷層を透明プライマー層上に形成した介した構成にすることで積層後のガス遮断性劣化が無くなる。更に付加的に印刷層を設ける際は、金属酸化物薄膜を形成してない側へ印刷したり、印刷済の基材を最外層に積層しても一向に問題ない。

【0032】

【実施例】

＜実施例1＞12 μ m厚のポリエステルフィルムの片面に膜厚が1000 \AA になるように酸化マグネシウム薄膜を電子線加熱方法による真空蒸着により連続的にコーティングした。

【0033】基材フィルム：

基材＝二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム

厚み＝12 μ m

巾＝500mm

*

透明プライマー層：ポリエステルポリオール／トリレンジイソシアネートアダクトの硬化膜

ガラス転移点 67 $^{\circ}\text{C}$ (DSC法による)

$M_n^{(n)}$ 3.29 $\times 10^4$ / 1.03 $\times 10^3$

$M_w^{(n)}$ 4.57 $\times 10^4$ / 1.52 $\times 10^3$

$M_w^{(n)} / M_n^{(n)}$ 1.39 / 1.48

厚み 1.5 μ m

*注：⁽ⁿ⁾ ポリスチレン換算値

【0038】ラミネート条件：

・ラミネート基材：未延伸ポリプロピレン (cpp, 60 μ m、昭和電工製)

・版：1801-45 μ グラビア版

・接着剤：二液硬化型ポリエステルウレタン系／酢酸エチルで希釈

主剤 AD810A 硬化剤 AD810B (東洋モートン社製)

・塗工量：2.7g/ m^2

・乾燥温度：50-60-70 $^{\circ}\text{C}$

・ニップ条件：60 $^{\circ}$ - 3kg/ cm^2

・ラインスピード：30m/min

【0039】このようにして得られた積層体を50 $^{\circ}\text{C}$ にて4日間放置して接着剤の硬化後、再度、酸素透過率を測定したところ0.9ml/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (27 $^{\circ}\text{C}$)で安定しており、良好なものが得られた。

【0040】＜比較例1＞実施例1と同様に透明プライマー層を介せず、直接ドライラミネートによりCPP60 μ mと貼り合わせ積層体を得た。

【0041】＜実施例2＞透明プライマー層にガラス転移点45 $^{\circ}\text{C}$ の飽和ポリエステル樹脂 (エリーテルUE3210/ユニチカ) 1.0 μ mに用いて、酸化マグネシウムが実測で1000 \AA のものを直接ドライラミネート

*長さ＝2000m

【0034】蒸着条件：

加工真空度＝7 $\times 10^{-4}$ (Torr)

蒸発速度＝5000 $\text{\AA}/\text{s}$

電子銃条件＝加速電圧 30kV-エミッション電流1A

ラインスピード＝60m/min

【0035】得られた蒸着フィルムの酸化マグネシウム膜厚を蛍光X線分析法により測定したところ、980 \AA であった。このフィルムの酸素透過率をMOCON社製のMOCON OXTRAN-10/50Aにより測定したところ、2ml/ $\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (27 $^{\circ}\text{C}$)で良好なものであった。

【0036】次にこの蒸着フィルムに透明プライマー層にポリエステル系樹脂をコーティング後、通常のドライラミネート用二液硬化型ウレタン系接着剤を用いて未延伸ポリプロピレン (CPP) 60 μ mと貼り合わせ積層体を得た。

* 【0037】

によりCPP60 μ mと貼り合わせ、積層体を得た。

【0042】＜実施例3～4＞実施例1と同様に酸化マグネシウム膜厚を500 \AA 、700 \AA にした。

【0043】＜実施例5＞実施例1と同様に、ポリエステル系透明プライマー層上にエチレン-メタクリル酸共重合体のイオン架橋物 (アイオノマー樹脂：三井デュボンポリケミカル製) をTダイからカーテン状に押し出し、厚みが30 μ mになるようにラインスピードを調整し、積層体を得た。

【0044】＜比較例2＞比較例1と同様に透明プライマー層を介せず、直接アイオノマー樹脂を押し出しコーティングし、積層体を得た。

【0045】＜比較例3＞実施例1と同様に、透明プライマー層にガラス転移点が38 $^{\circ}\text{C}$ のポリ酢酸ビニル樹脂を用い、他は同条件で積層体を得た。

【0046】＜実施例6＞実施例1と同様に透明プライマー層を形成し、次いで該透明プライマー層上にウレタン系インキを用いて4色でグラビア印刷した。次いで、実施例1と同条件でCPP60 μ mとドライラミネート法により積層した。

【0047】インキ：一液ウレタン系 (LPスーパー 東洋インキ製造社製)

刷順：墨 赤 黄 白

【0048】＜比較例4＞透明プライマー層を介せず、直接金属酸化物薄膜層上に実施例6と同様に4色印刷をし、次いでCPP60 μ mとドライラミネート法により積層体をえた。以下、表1に実施例の評価結果を示す。

【0049】＜比較例5＞比較例1同様で酸化マグネシウムの膜厚を3000Åとした。

*

*【0050】＜実施例7＞金属酸化物層に酸化珪素450Åを用い、実施例5と同様に積層した。

【0051】＜比較例6＞透明プライマー層を介せず、実施例6と同様に積層した。

【0052】

【表1】

	金属酸化物 (膜厚 Å)	プライマー層 (Tg)	酸素透過率(cc/m ² /day/atm)		評価
			積層前	積層後	
実施例1	MgO (980 Å)	有 (67°C)	2.0	0.9	○
実施例2	" (1000 Å)	有 (45°C)	1.9	0.8	○
比較例1	" (1000 Å)	無	2.0	25.6	×
実施例3	" (500 Å)	有 (67°C)	3.4	2.0	○
実施例4	" (700 Å)	有 (67°C)	2.7	1.5	○
実施例5	" (980 Å)	有 (67°C)	2.0	1.0	○
比較例2	" (980 Å)	無	2.0	35.2	×
比較例3	" (980 Å)	有 (38°C)	2.0	3～15	×
比較例5	" (3000 Å)	無	0.5～10	0.3～5	×
実施例6	" (980 Å)	有 (67°C)	2.0	1.3	○
比較例4	" (980 Å)	無	2.0	16.8	×
実施例7	SiO (450 Å)	有 (67°C)	1.8	1.3	○
比較例6	" (450 Å)	無	1.8	15.6	×

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、透明プラスチックフィルム上に設けた金属酸化物薄膜上に寸法安定性に優れた透明プライマー層を介して、接着層、ポリオレフィン樹脂層を順次積層することで、接着剤硬化に伴う微小体積変化による該薄膜層へのストレスが高弾性、低伸度透明樹脂層で緩和でき、最終的に金属酸化物薄膜への寸法変化に伴うストレスが緩和でき、本来、金属酸化物薄膜のもつ優れた酸素水蒸気遮断性を維持した、実用性のある積層体が得られる。

【0054】

【図面の簡単な説明】

※

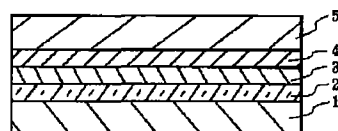
※【図1】本発明の請求項1に係わる積層体の断面図である。

【図2】本発明の請求項2に係わる積層体の断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明プラスチックフィルム
- 2 金属酸化物薄膜
- 3 透明プライマー層
- 4 二液硬化ウレタン系接着剤層
- 5 ポリオレフィン樹脂層
- 6 印刷層

【図1】



【図2】

